

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **55058208 A**(43) Date of publication of application: **30 . 04 . 80**

(51) Int. Cl.

C08F 20/06
C08F 2/04(21) Application number: **53130902**(71) Applicant: **KITANI SATSUKI**(22) Date of filing: **24 . 10 . 78**(72) Inventor: **KITANI SATSUKI**(54) **PRODUCTION OF SWELLING SUBSTANCE**

cultivation of plants.

(57) Abstract

PURPOSE: An acrylic acid solution containing alkali or ammonium and water is polymerized with no use of crosslinking agent, thus producing title substance reversibly absorbs and expels water in high level and used as water-retention agent, coagulant or for

CONSTITUTION: The polymerization of a solution of acrylic acid containing an alkali and/or ammonium and water, resulting in 3W9 pH, is effected with no use of crosslinking agent at 106W160°C to produce said swelling substance.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)
 ⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭55—58208

⑬ Int. Cl.³
 C 08 F 20/06
 2/04

識別記号

庁内整理番号
 6779—4 J
 6358—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)4月30日

発明の数 1
 審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑮ 膨潤性物質の製造方法

京都市右京区嵯峨中通町 6 丁目
 31 番地

⑯ 特 願 昭53—130902
 ⑰ 出 願 昭53(1978)10月24日
 ⑱ 発 明 者 木谷五月

⑲ 出 願 人 木谷五月
 京都市右京区嵯峨中通町 6 丁目
 31 番地

明 細 書

1. 発明の名称

膨潤性物質の製造方法

2. 特許請求の範囲

① アクリル酸にアルカリ又はアンモニウム若しくはその両者と水分とを加えた溶液を架橋剤を使用する事なく重合させる事を特徴とする膨潤性物質の製造方法。

② 前記溶液の PH が 3 ～ 9 の範囲で重合温度が 106℃ ～ 160℃ の範囲となるように、各成分の量及び重合溶液量を調整する事を特徴とする第①項記載の方法。

③ 前記アルカリ又はアンモニウムをそれ等の塩とする第①項又は第②項に記載の方法。

④ 前記溶液に更に他のモノマー又は無機塩類を加える第①項乃至第③項の何れかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は高度の吸水能と吸排水の可逆性を有する膨潤性物質の製造方法に関するものである。

アクリル酸及びアクリル酸アルカリ成はアンモ

ニウム塩の重合又は重合方法、更には重合物の性質については既によく知られており、重合条件によつては不溶性又は膨潤性のものが生成する事も公知であるが、それ等は異常反応の結果の現象と認識されており、膨潤性高分子を得る目的としては、ジビニルベンゼンやメチレンビスアクリルアミド等を架橋剤とするか、或はエステル共重合物から誘導する方法が一般的であつて、アクリル酸自身の架橋反応を利用する高性能な膨潤性高分子の工業的生産方法についての有効な提案は未だなされていない。

適当架橋度と完全中和度のポリアクリル酸は、非イオン水中に於て最高 1000 倍を超える膨潤率を示し、従来はエステルと架橋剤等との共重合物をアルカリ等で加水分解する等の方法で得られているが、此れ等の方法は甚だ生産性が悪く経済性も悪いし、架橋剤等の存在による二次公害の懸

念もある。無害で生産性及び経済性の高いものとする為にはモノマー状態で中和と自己架橋による方法が最も望ましい事は云う迄もない。

アクリル酸は重合温度が106℃を越えると交差結合による架橋が生じて不溶性となるが、一価の非架橋陽イオンの存在下では膨潤性を示し、非架橋陽イオンが多量に存在するPH9以上の状態では溶解性を示す様になる。この事は一価の非架橋陽イオンがポリアクリル酸の架橋を制御する事を示している。即ちアクリル酸を一価の陽イオン、即ちアルカリ或いはアンモニウムでPH3~9の範囲に中和し、106℃以上の適当な範囲の温度で重合すれば膨潤性のものが得られる事になる。

アクリル酸の重合温度は上述の様に適正な温度を選ばなければならないが、アクリル酸の重合熱は18.5 kcal/mol (at 25℃)で、アクリル酸ソーダに於ても若干低い程度の発熱重合反応であり、一定温度で重合する為には制御する必要があるが大気圧中水溶液で行う場合には系内の水分の

(3)

含容器形体等、水分の蒸発条件が相違する状態で重合する場合は、当然以上の条件は変更しなければならない。

叙上の如く一定の条件下に於てアクリル酸に加えるアルカリ又はアンモニウム或いはそれ等の混合物、水分及び重合する溶液の夫々の量と、重合温度は不可分の関係にあり、それ等を選択調整するだけの簡単な方法で所望の膨潤性能の重合物が自由に得られ、後述の連続的製造方法を利用すれば生産性、経済性、二次公害性等に優れた膨潤性高分子を得る事ができる。

以下実施例を表1及び表2に示すが、これ等は必ずしも最高の条件を示したのではなく、夫々の条件による差違を比較対比することを目的としたものである。この実施例における一定の条件は次の通りである。

- (1) アクリル酸モノマー仕込量 1.0 g
- (2) 添加塩は予め加える水分量に溶解
- (3) AM (アクリルアミド) は予めアクリル酸に添加

(5)

潜熱と重合する溶液量の関係、即ち一般的には一定条件一定の範囲内で系内の水分量と重合する溶液量とを比例して増減すれば近似した重合温度となり、水分量を多くし重合する溶液量を少なくすれば重合温度は低く、その逆では高くなる関係にあるので、重合温度は系内の水分量と重合する溶液量の調整で自由に選択出来る。又、後述の実施例1に示す如く、PH域によつて重合温度に若干相違があり、重合する容器の形状等、水分の蒸発難易度に影響する条件でも相違があり、重合物の性能もPH域によつて夫々異つた重合温度を必要とするが、此れ等の基本的なデータに基いた最も適当な重合温度を上述の如く選択すれば高性能な重合物を安定して生産することができる。又、重合温度が高くなると重合物の分子量が低下するので、重合物の使用目的に応じて重合温度を200℃近辺までの範囲で制御すれば良いが、実用上は160℃程度以内の重合温度で重合させるのが望ましい。

加圧下又は減圧下或いは疎水溶媒中、更には重

(4)

(4) 撪置塊状重合法、大気中

(5) 容器は200 ml 普通型PP製ビーカー

(6) 加熱温度80℃前後

(7) 重合触媒は過硫酸カリウム

(8) 吸水量は1 gの資料を1000 mlのイオン水中で12時間放置後過量計量

(9) 残存水分量は仕込量と重合物の重量差(モノマーの蒸発量は無視)

(10) 重合温度は反応系のピーク温度

(以下空白)

(6)

表 1

例	添加塩・量(g)	添加水分量(g)	P H	重合温度℃
A	—	3.5	2.4	135
B	—	12.5	2.4	98
C	—	15	2.4	98
D	NaOH...1.1	15	3	107
E	"...1.7	15	3.2	109
F	"...2.2	15	3.8	110
G	"...2.8	15	4.3	110
H	"...3.3	15	5.2	110
I	"...3.9	15	6	110
J	"...4.4	15	6.7	108
K	"...2.8	12.5	4.1	120
L	"...3.3	12.5	5.2	120
M	"...3.9	12.5	6	120
N	"...4.4	12	6.9	122
O	"...3.3	7	5.3	125
P	NH ₄ OH...2.4	15	6.8	115
Q	"...2.9	15	7	115
R	"...3.4	15	7.1	115

(7)

S	NH ₄ OH...3.9	15	8	113
T	"...4.9	15	8.8	113
U	NaOH...5	15	7	108
V	NH ₄ OH...2.4	7.3	6.8	125
W	NaOH...3.3	3.5	5.2	135
X	"...1.5	12	7	108
	NH ₄ OH...2.5			
Y	AM...1	17.3	7	120
	NH ₄ OH...2.4			
Z	Al(OH) ₃ ...0.05	12.3	7	115
	NH ₄ OH...2.4			

表 2

例	重合物の状態	残存水分(g)	吸水量(g)	吸水後の状態
A	発泡硬多孔質・白色	0	0	不溶
B	発泡硬ゴム状・透明	10		溶解
C	発泡柔ゴム状・透明	13		"
D	柔固体・透明	8	170	稍溶解性
E	発泡柔固体・白色	7	340	稍部分溶解性
F	"	6	360	適當膨潤圧
G	発泡柔固体・微黄	6	400	"

(8)

吸水後の状態は、高膨潤圧がキラキラしたガラス状で最も良く、以下良好膨潤圧、適當膨潤圧、稍柔らかい適當膨潤圧、稍部分溶解性、稍溶解性の順となり、稍柔らかい適當膨潤圧迄は完全に超過分離できた。

前表実施例の如く、一般的にNaOH添加の場合には比較的高温域域のもの性能が良く、NH₄OH添加の場合には比較的低温度域域のもの性能が良い。又、例Y及びZに示される如く他のモノマー或いは塩類の添加によつて良好なものが得られる事が明らかであるが、この実施例の他、特開昭53-108362号特許出願（膨潤性物質）の明細書に記載したアルカリ性を示す物質の塩類や塩化ナトリウム等の添加も有効である。

又、例O、Wに示すようにモノマー高濃度溶液でも可能であるし、例Xの如くアルカリとアンモニウムの併用も可能である。さらに重合体に脂肪酸エステルを適當な方法で添加すれば、膨潤速度及び分散性等の性能が向上する。

溶解性又は稍溶解性のものが低温域で生成して

(9)

H	発泡柔固体・微黄	6	350	良好膨潤圧
I	"	6	580	"
J	"	6	300	高膨潤圧
K	発泡柔固体・白色	4	630	稍柔らかい水分離良好
L	発泡柔固体・微黄	4	540	良好膨潤圧
M	"	4	400	"
N	"	4	570	適當膨潤圧
O	"	1	500	"
P	発泡柔固体・薄茶	5	340	良好膨潤圧
Q	"	5	880	"
R	"	6	350	適當膨潤圧
S	"	6	270	稍部分溶解性
T	"	7	260	稍溶解性
U	"	7	420	適當膨潤圧
V	"	3	280	良好膨潤圧
W	発泡柔固体・白色	0.5	500	僅かに部分溶解 反応系の分散不良
X	ゴム状・透明	7	850	良好膨潤圧
Y	発泡柔固体	5	520	"
Z	発泡柔固体・薄茶	6	870	稍柔らかい適當膨潤圧

(9)

いる事実、ポリアクリル酸の架橋温度に達しないか又は達しない部分がある前に原因するか、或いは非架橋イオンの過多によるものと推測される。

以上の如く吸水性能の高低任意のものや、粘着性のものからガラス状光沢のある硬質のもの迄、PH又は水分量と重合溶液量の調整、或いは他のモノマーや塩類を添加する簡単な条件変更で自由に生成できるが、実施例では一定とした重合方法や反応系内の溶液量等が変わるときは、それに対応して他の条件の調整が必要である事に留意しなければならない。又、通常残存水分量が重合物の約80%以内であれば、乾燥工程を省略してそのまま製品化できるが、本発明では系内の水分量又は溶液量を増減する等の方法でその様な重合物を容易に得る事ができる。

その他、例示しないが鉄、錫、ニッケル、マグネシウム等の架橋を促進する重合触媒や、或いはベンゾイルパーオキシド、アセトンパーオキシド、アソビスイソブチロニトリル等の開始剤も

(II)

。触媒を添加された溶液は最終段の溶液槽から流量調整弁により所定流量でベルトコンベヤ上に供給する。ベルトコンベヤ上の重合工程域は外覆により囲む事ができ、この場合には外覆内の未反応モノマーや水分(何れも蒸気相)を吸引回収し、前記最終段溶液槽内又はベルトコンベヤ上への溶液供給部へ戻す事ができる。重合開始に必要な熱は作業開始時のみ適当な手段で与えるようにすれば良く、重合が開始すれば重合熱が生じるので外部より熱を供給する必要はない。

ベルトコンベヤ上で重合が完了すれば、必要に応じて次段の乾燥又は冷却工程に重合物が移るようにすれば良い。加熱による乾燥が不要のように条件設定できるので、冷却工程とし、この工程域を外覆で囲つてその内部より吸気する事により負圧状態とすれば、冷却と同時に脱水する事ができる。前記溶液槽は必要により冷却する事ができる。又、水分は予め添加塩溶液の濃度で調整する事ができるが、別に水分のみを供給しても良い。

上記のようなベルトコンベヤを利用した重合方

(13)

夫々の条件を変更する事によつて使用でき、夫々特性のある重合物が得られるし、過酸化物や過硫酸塩と亜硫酸塩等のレドックス系触媒、その他の触媒等も使用できる。又、溶液を紙や繊維等に含まし重合すれば、それ等との複合体も容易に作る事ができる。更に実施例では水酸化ナトリウムと水酸化アンモニウムのみを例示したが、その他の水酸化アルカリや塩類を適宜使用する事ができるのは云うまでもない。

尚、吸水速度は中性近辺で重合温度の高い方が一般的に速やかであるが、これは重合度に関係するものと思われるし、電解質塩類等の水溶液中での吸水性能はナトリウム塩よりアンモニウム塩及び高PHより低PHの方が一般的に良好である。

本発明方法を実施する場合にベルトコンベヤを利用した連続重合方法を活用する事ができる。即ちモノマー及び添加塩溶液を夫々の槽から流量調整弁により所定配合比に調整し乍ら溶液槽に供給し、可溶性の触媒は予め溶液として前記溶液槽から供給される溶液に対し流量調整し乍ら添加する

(14)

法においては、このベルトコンベヤ上への溶液の供給流量調整(流量調整弁の制御)とコンベヤベルトの移動速度調整とによつて、反応系における重合溶液量を決定する事ができる。又、紙や繊維等に重合物を含浸した製品を必要とする場合は、被含浸物をベルト上に置けば良い。勿論、容器に所定量の溶液を入れてベルトコンベヤで移送し乍ら重合させても良いし、ベルトコンベヤの代りに容器を無端状に連結させたバンコンベヤを用いる事もできる。

本発明方法を噴霧重合方法により実施する事もできる。この場合、密閉槽内で無端ベルト又はローラーを回転させ、噴霧した溶液をそのベルト面又はローラー面に付着させて重合後に槽外に搬出し、スクレーパーで取出すようにする事ができる。又、前記槽内は重合物の温度が必要な温度となるように加熱されるが、前記ベルト又はローラーを加熱する事により温度制御が容易に行なえる。

重合方法は上記の他、粗水溶液媒中で行い逆相乳化重合や、沸騰粗水液中でのパール重合、加熱ロ

ールで行う連続重合等、従来公知のものや複数以上の反応容器を順次反応槽内に連続移動させる等種々の方法が利用できる。

以上の如くアクリル酸モノマーに適量のアルカリ又はアンモニウム等と水分を加え、適量を連続的に重合する簡単な方法でしかもそれ等の量を自由に選択するだけで、所望の性能又は高性能な膨潤性高分子物質が得られ、製造装置等も簡単で安全性が高く、収率及び生産性は非常に高い。又、ポリアクリル酸及びポリアクリル酸ソーダ等は食品添加物として認定される如く二次公害性が無い事から、特に架橋剤等を使用しない本発明方法による高分子物質は食品、医療分野も含め生理用品、農薬及び産業用資材等全ての分野に利用できるものである。

近年人類の生活環境は多岐に互つて変化し、従来無限と考えられた水や土壌等にも多大の社会資本を必要とする様になつて居り、叙上の如く本発明方法によつて得られるものは高度の吸水能と吸、排水の可逆性を有して居り、農業や園芸又は産

(10)

業分野或は生活環境等において水を有効に利用する保水、給水剤として、更には土壌に変わる植物の培地として有効に利用でき、その他吸水剤や水分湿分の調節剤、消火耐火断熱剤、或いはイオン交換剤、排水浄化剤、凝集剤等、生活環境、産業、医療、食品、衛生等全ての分野に互つて広範囲の利用ができる。

特許出願人 木谷五月

00